快速分离和测量 37Ar 的方法及系统

1、 技术领域

本发明属于地下核试验现场视察的核查方法和装置领域,具体涉及一种快速分离和测量 37Ar 的方法及系统。本发明适用于全面禁止核试验条约(CTBT)中现场视察的放射性核素核查。

2、 背景技术

核试验现场视察是全面禁止核试验条约核查机制的一种方式, 它包括地震监测、放射性核素监测、水声、次声监测等技术手段, 其中放射性核素监测可能是现有核查手段中最有效可靠的。核爆炸 后在相当一段时间内可被监测到的气体放射性核素主要有: 37Ar、 ^{131,131m}Xe、^{133,133m}Xe、¹³⁵Xe、⁸⁵Kr 和 T 等。Xe 的同位素活度及其探测灵 敏度高,但半衰期短,核查持续时间短; ⁸⁵Kr和T半衰期太长,不 能判断是否是新进行的核试验,也就不适用于有核国家的核查。37AI 作为地下核爆炸的特征中子活化产物,具有半衰期适中,天然本底 低等特点,它可以在核爆炸后 60 天或更长时间内实施有效的核查。 地下核试验产生的 3Ar 气体通过土壤裂隙(缝)向地面泄漏,并被 稀释,从地下到地面大气形成一个浓度梯度。然而,它在土壤气体 中的含量仍很低,核查中无法直接测量土壤气体样品来探测其放射 性,必须将 37Ar 从土壤气体样品中分离出来,然后纯化、浓集,制 成放射性测量源,用核物理测量装置测定其放射性活度。目前,国 际上还没有一套适合现场视察的 37Ar 核查系统。国内还没有合适的 从土壤气体和大气样品中分离纯化 3Ar 及其测量的方法; 低活度的 37Ar 的测量方法国外目前仅瑞士有所报道 (Dr. Hugo Loosli. 37Ar is an Excellent Tool to Detect Subsurface Nuclear Explosions. CTBT/OSI/WS-10/PR/24, 2004. 10. 20), 即采用类似测量设备和能

谱测量方法,用内外铅屏蔽方法降低本底至小于 0.1 mBq,一个样品的测量时间为一周,最低监测浓度可达到小于 0.1 mBq/L Ar。但是,它用于现场视察时存在许多不能满足的条件要求。

3、 发明内容

本发明的目的是提供一种从土壤气体样品或大气样品中快速分离和测量 ³⁷Ar 的方法,以及应用此方法检测核爆炸特征放射性产物 ³⁷Ar 的快速测量系统。

本发明的从土壤气体样品或大气样品中快速分离和测量 ³⁷Ar 的 方法依次包括下列步骤:

- 1) 采样。通过针管采样器采集土壤气体样品或直接采集大气空气;
- 2) 除杂。将采集的气体样品经室温分子筛柱除掉 H₂0 和 CO₂; 再通过室温除氧器除掉 O₂;
- 3) 分离。使除杂后的气体样品进入放置在-170 至-185℃的冷阱中的采样柱,被吸附;用 He 气流洗采样柱,使采样柱前端绝大部分的 Ar 和部分的 O₂、N₂被 He 气流载带进入液氮冷阱中的分子筛收集柱;
- 4) 纯化。将收集柱提出冷阱,加热后用 He 载气流洗; Ar、0₂、N₂ 脱离收集柱,进入色谱系统中-20℃至-70℃的分离柱进行色谱分离;使分离后的气体进入室温催化除氧柱,以除去与 Ar 分不开的微量 0₂,使 Ar 进一步纯化;纯化后的气体进入热导检测器进行分析;
 - 5) Ar 总量测定。由热导检测器测定收集的 Ar 总量;
- 6) Ar 收集。用置于液氮冷阱中的活性炭收集柱收集热导检测器尾气中流出的 Ar (即制备色谱法),将活性炭收集柱加热,解析出来的 Ar 气收集到正比计数管中;
 - 7) 37Ar 活度测量。按 Ar/CH4为 9:1 的比例向正比计数管中充入

工作气体甲烷, 两种气体混合平衡后, 进行放射性 37Ar 的活度测量。

WO 2005/059593

快速分离和测量 "Ar 的系统包括用于被测气体取样的取样单元、用于被测气体的分离纯化提取以及 Ar 收集产额测定的分离纯化单元、用于提取的被测气体 "Ar 的放射性活度测量的测量单元和采用计算机及软件对上述三个单元的工作过程进行控制的控制单元。其中取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元依次连接,而控制单元分别与取样单元、分离纯化单元和放射性测量单元相连接,通过软件与计算机来控制整个系统的操作、测量和数据采集。

取样单元包括用于采集土壤气体的针管取样器、用于除掉 H₂0 和 CO₂的分子筛室温除水柱、用于采集气体中 O₂去除的室温除氧器 和用于收集气体并利用温度的差异进行 Ar 的初分离并置于低温冷阱中的采样柱。

取样单元采用的针管取样器,是将金属或合金管材制成类似"针管"形式,针尖部分为锥形,表面设有密集分布的小孔,针管尾部密封,在靠近针管尾部处设置有管道接头,用于连接抽气泵。

采样前,将取样器插入地下,与地面交界处采取屏蔽措施隔绝 地面空气混入,或直接抽取大气样品;采样时,气体样品在压缩泵 的作用下通过过滤器,经流量计和除水柱、除氧器进入低温采样柱。

分离纯化单元包括依次连接的用于浓集 Ar 和部分 N₂及微量 0₂ 并放置在液氮冷阱中的分子筛收集柱、制备色谱系统、用于收集 ³⁷Ar 并进行放射性测量用的正比计数管、制备色谱热导检测器的 He 载气源和 ³⁷Ar 放射性测量用的甲烷工作气体源; 其中所述的制备色谱系统由依次连接的用于分离 Ar 和 N₂的色谱分离柱、用于去除微量 0₂ 的室温催化除氧柱、用于 Ar 进一步纯化和总量测定的热导检测器和用于收集色谱纯的 Ar 的活性炭收集柱组成。

分离纯化单元利用气固色谱分离原理,进行 Ar 的分离纯化提取。采样时,用一个置于液氮冷阱中的分子筛柱收集低温采样柱出

口气体,利用温度的差异进行 Ar 的初分离,直至采样结束。加热分子筛收集柱,解析气体用 He 载气流洗进入制备色谱系统。用大容量制备色谱方法和反应色谱法,实现 Ar 和 O₂、N₂的二级分离、纯化,并用活性炭收集柱收集色谱纯的 Ar;加热收集柱解吸 Ar 并转移到正比计数管中。

放射性测量单元由正比计数管,屏蔽体和电子学系统组成。

放射性测量单元为内充气式正比计数装置(即正比计数测量装置),采用反符合电子计数系统和加强屏蔽措施降低测量本底,采用能谱测量,提高探测灵敏度。整个测量过程采用编制的测量软件,自动完成测量条件的设置(如根据所测坪曲线,自动计算和调节到正确的工作电压和测量条件);自动完成放射性活度测量,自动进行衰变、死时间、效率校正,给出坪长、坪斜,显示测量结果。测量结束后,系统自动降低工作电压至零,对系统进行保护。

控制单元采用计算机及软件对取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元的样品采集、分离纯化过程进行监测和控制。

控制单元采用计算机及软件, 软件包括以下功能:

系统初始化;

对涉及的传感器信号、色谱检测器信号和放射性测量信息进行 采集、处理,并给出数据结果:

对系统电磁阀进行开关控制;

对所有输入传感器的信号参数进行预置、修改、实时显示、超 限报警。

本发明快速分离和测量 ³⁷Ar 的方法及系统可满足全面禁止核试验条约 (CTBT) 现场视察的需求,及其它环境场所中 ³⁷Ar 的快速分离和测量。具有以下特点:

a. 测量灵敏度高,测量本底小于0.2s⁻¹, ³⁷Ar最小探测浓度为50mBq/L Ar;

b. 处理土壤气体量大, Ar的提取产额高、纯度高。如采集土壤气样品量200L时, Ar的提取产额为70%, 纯度大于98%, 其中02的含量小于0.1%;

- c. 工作效率高, 从采样到给出测量结果, 操作时间为 2.5小时 左右;
- d. 各单元可采用车载形式,系统灵活机动,每天可完成2~3个地点的现场视察工作。

4、附图说明

- 图 1 是本发明的系统组成示意框图。
- 图 2 是本发明实施例的针管取样器的结构示意图。
- 图 3 是本发明实施例中的取样单元及分离纯化单元工艺流程示意图。

图中 31 为针管, 32 为接头, 33 为针尖, 1 为针管取样器, 2 为过滤器, 3 为压缩泵, 4 为气体质量流量计, 5 为除水柱, 6 为除氧器, 7 为采样柱, 8 为分子筛收集柱, 9 为分离柱, 10 为活性炭收集柱, 11 为正比计数管, 12 为催化除氧柱, 13 为真空泵, 14 为热导检测器, 15 为甲烷气体钢瓶, 16 为氦气钢瓶, 17~20 为压力传感器, 21~22 为稳流阀, 23~25 为稳压阀, S1~S4 为两通电磁阀, T1~T14 为三通电磁阀。

5、具体实施方式

下面结合附图详细描述本发明快速分离和测量 "Ar 的系统的具体实施过程。

图 1 中可以看出,快速分离测量 "Ar 的系统包括取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元和控制单元四部分。其中取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元依次连接,它们的操作,即阀门的

开/关控制,测量系统测量条件的设置和数据采集、测量等,由控制单元编制的软件用计算机来实施和完成。

图 2 为本发明实施例的针管采样器结构示意图。针管 31 部分采用不锈钢管,长 1.5m,直径 30mm,针尖 33 长 25cm,表面设有致密小孔,针管尾部密封,距针尾 15cm 处设有一接头 32。

图 3 为本发明实施例的采样和分离纯化工艺流程示意图。 本发明具体工作过程描述如下。

1) 准备阶段

打开真空泵 13, 电磁阀 S1、T9、T12、T13 去电(即电磁阀关闭状态,下同), 电磁阀 T1至 T11 加电(即电磁阀开启状态,下同),系统抽真空。将取样器 1插入地下 1m深,与地面交界处用塑料膜与地面空气隔绝,或直接抽取大气样品。

2) 采样

关闭真空泵 13,停止抽真空。打开压缩泵 3,电磁阀 S1 加电,进行采样。气体样品在压缩泵 3 的作用下通过过滤器 2,除掉气体中的颗粒物,经气体质量流量计 4 显示采样量,然后依次通过室温除水柱(4AM. S)5 和除氧器(活性稀土金属混合物)6,进入冷阱(-180 至-185℃)中的分子筛(5AM. S)采样柱 7,土壤中的气体被吸附。当压力传感器 17 显示压力为 5kPa 时,电磁阀 T3 去电,使采样柱 7 的出口气体进入液氮冷阱中的分子筛(5AM. S)收集柱 8。当气体质量流量计 4 显示采样量达到 200L 时,电磁阀 S1 去电,停止取样。

3) He 气流洗

打开 He 气钢瓶 16,调节稳压阀 23,使压力传感器 19 的显示压力为 460kPa,电磁阀 S3、T1 加电,调节稳流阀 21,用 He 气流洗采样柱 7,气体进入液氮冷阱中的分子筛收集柱 8。当压力传感器 17显示压力为 100kPa 时,电磁阀 S3 去电,流洗停止。电磁阀 T3 加电。

4) 分离纯化准备

调节稳压阀 25, 电磁阀 T2 加电, 电磁阀 T5 至 T11 去电, 使 He 气流经分离柱 9、催化除氧柱 (Pd 催化剂) 12、热导检测器 14 到活性炭收集柱 10, 当压力传感器 18 显示压力为 100kPa 时, 电磁阀 T9 加电, 使 He 气放空。

5) 分离纯化

电磁阀 T3、T4 去电。从液氮冷阱中将收集柱 8 取出,加热到200℃,使 He 气载带吸附气体进入分离柱 9 进行色谱分离,出来的 Ar 气经催化除氧柱 12 除掉微量的 0₂,进入热导检测器 14,热导检测器 14 判断其色谱分离状况。将出来的 Ar 气收集在液氮冷阱中的活性炭收集柱 10 内。

6) 收集 Ar 气准备

电磁阀 T7、T8、T10、T11、S2 加电,电磁阀 T9、T14 去电,打 开真空泵 13,管路和正比计数管抽真空。

7) 收集 Ar 气充入计数管

关闭泵 13, 电磁阀 T7、T8、S2 去电。将活性炭柱 10 从液氮冷阱中取出,加热解析,解析气收集在正比计数管 11 内。打开甲烷气钢瓶 15,加电电磁阀 S4,调节稳流阀 22,使甲烷气流经活性炭柱10,观察压力传感器 18 显示压力,按 Ar/CH,为 9:1 的比例向正比计数管 11 充入甲烷。

取样和分离纯化流程结束,系统断电。

8) 放射性测量

取下正比计数管 11, 放入屏蔽室中进行放射性测量。测量时, 打开内充气式正比计数器, 将正比计数管放入屏蔽室中。启动测量软件, 测量坪曲线, 自动作出坪曲线, 给出坪长、坪斜。根据所测坪曲线, 系统自动计算并调节到所需的工作电压, 进行 "Ar 的活度测量, 给出测量结果。

本发明也可用于局部区域大气中 "Ar 的分离纯化及活度测量,以及其它要求快速分离和测量 "Ar 的环境场所。

权利要求

- 1. 一种从土壤气体样品或大气样品中快速分离和测量 "Ar 的方法,它依次包括下列步骤:
- 1) 采样: 通过针管采样器采集土壤气体样品或直接采集大气空气;
- 2) 除杂: 将采集的气体样品经室温分子筛柱除掉 H₂O 和 CO₂; 再通过室温除氧器除掉 O₂;
- 3) 分离: 使除杂后的气体样品进入放置在-170 至-185℃的冷阱中的采样柱,被吸附; 用 He 气流洗采样柱,使采样柱前端绝大部分的 Ar 和部分的 0₂、N₂被 He 气流载带进入液氮冷阱中的分子筛收集柱:
- 4) 纯化: 将收集柱提出冷阱,加热后用 He 载气流洗; Ar、0₂、N₂ 脱离收集柱,进入色谱系统中-20℃至-70℃的分离柱进行色谱分离;使分离后的气体进入室温催化除氧柱,以除去与 Ar 分不开的微量 0₂,使 Ar 进一步纯化; 纯化后的气体进入热导检测器进行分析;
 - 5) Ar 总量测定: 由热导检测器测定收集的 Ar 总量;
- 6) Ar 收集: 用置于液氮冷阱中的活性炭收集柱收集热导检测器 尾气中流出的 Ar (即制备色谱法),将活性炭收集柱加热,解析出 来的 Ar 气收集到正比计数管中;
- 7) ³⁷Ar 活度测量: 按 Ar/CH₄为 9:1 的比例向正比计数管中充入工作气体甲烷,两种气体混合平衡后,进行放射性 ³⁷Ar 的活度测量。
- 2. 一种用于权利要求 1 所述方法的 "Ar 快速分离和测量系统,它包括:用于被测气体取样的取样单元、用于被测气体的分离纯化提取以及 Ar 收集产额测定的分离纯化单元、用于提取的被测气体 "Ar 的放射性活度测量的测量单元和采用计算机及软件对上述三个

单元的工作过程进行控制的控制单元; 其中,取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元依次连接,而控制单元分别与取样单元、分离纯化单元、放射性测量单元连接。

- 3. 根据权利要求 2 所述的 "Ar 快速分离和测量系统, 其特征在于: 所述的取样单元包括用于采集土壤气体的针管取样器 (1)、用于除掉 H₂O 和 CO₂的分子筛室温除水柱 (5)、用于采集气体中 O₂去除的室温除氧器 (6) 和用于收集气体并利用温度的差异进行 Ar 的初分离并置于低温冷阱中的采样柱 (7)。
- 4. 根据权利要求 3 所述的 "Ar 快速分离和测量系统, 其特征在于: 所述的针管取样器(1)采用金属或合金管材制成, 针尖部分为锥形, 针尖部分表面设有密集分布的小孔, 针管取样器尾部密封, 在靠近针管尾部处设置有用于连接抽气泵的管道接头。
- 5. 根据权利要求 2—4 任一项所述的 ³⁷Ar 快速分离和测量系统,其特征在于: 所述的分离纯化单元包括依次连接的用于浓集 Ar 和部分 N₂及微量 0₂并放置在液氮冷阱中的分子筛收集柱 (8)、制备色谱系统、用于收集 ³⁷Ar 并进行放射性测量用的正比计数管 (11)、制备色谱热导检测器的 He 载气源 (16)和 ³⁷Ar 放射性测量用的甲烷工作气体源 (15); 其中所述的制备色谱系统由依次连接的用于分离 Ar 和 N₂的色谱分离柱 (9)、用于去除微量 0₂的室温催化除氧柱 (12)、用于 Ar 进一步纯化和总量测定的热导检测器 (14)和用于收集色谱纯的 Ar 的活性炭收集柱 (10)组成。
- 6. 根据权利要求 2—5 任一项所述的 37Ar 快速分离和测量系统, 其特征在于: 所述的放射性测量单元由正比计数管, 屏蔽体和电子

学系统组成。

7. 根据权利要求 2-6 任一项所述的 "Ar 快速分离和测量系统, 其特征在于: 控制单元采用计算机及软件, 软件包括以下功能:

系统初始化;

对涉及的传感器信号、色谱检测器信号和放射性测量信息进行 采集、处理,并给出数据结果;

对系统电磁阀开关进行控制;

对所有输入传感器的信号参数进行预置、修改、实时显示、超限报警。

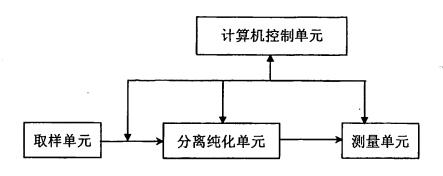


Fig. 1

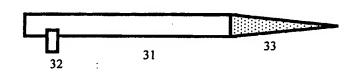
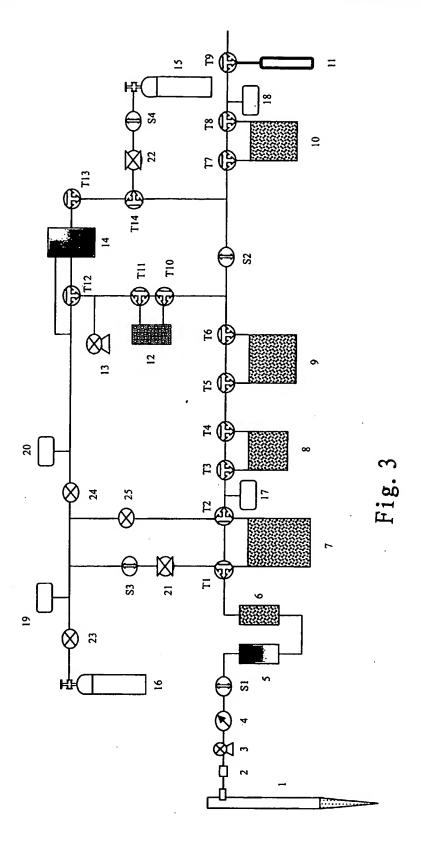


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN 2004 /001470

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | | | |
|---|---|--|--|--|
| IPC ⁷ : G01T1/167,G21F9/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | | | |
| Minimum documentation searched (classification system follower | d by classification symbols) | | | |
| IPC': G01N, | G01T,G21F,B01D | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to to | he extent that such documents are included in the fields searched | | | |
| Chinese patent document | s(1985~), CNKI (1994~) | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (na | me of data base and, where practicable, search terms used) | | | |
| i | +,seperat+,purif+,sampl+,specimen?, 37Ar, Ar, inert w | | | |
| gas+,nuclear,activity | radiat+,test?,experiment | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | |
| Category* Citation of document, with indication, where | appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. | | | |
| A CN,A,1431488(Troxler Electronic Laboratori | es Inc.),23.JUL.2003(23.07.03),the 1-7 | | | |
| whole document | | | | |
| A Atomic Energy Science and Technology, Vol.34, No.3, May 2000, DUAN Rong-liang ET AL "Application of ³⁷ Ar in the Verification of a Clandestine Nuclear Test", page 270~273 | | | | |
| A US, A, 4783253 (Ayres ET AL), 08.NOV.1988 (08.11.88), the whole document 1-7 | | | | |
| A RU, C1, 2085972 (OBNI-R), 27.JUL.19 | | | | |
| | | | | |
| Further documents are listed in the continuation of Box C. | See patent family annex. | | | |
| Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the | | | |
| considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the | invention | | | |
| international filing date | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve | | | |
| "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another | an inventive step when the document is taken alone | | | |
| citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention | | | |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person | | | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | skilled in the art | | | |
| | "&" document member of the same patent family | | | |
| Date of the actual completion of the international search 03.MAR.2005 (03.03.05) | Date of mailing of the international search report | | | |
| 2 4 · BIAN 2000 (2 4 · ' 3 · 2 ti ti 3) | | | | |
| Name and mailing address of the ISA/ 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, | | | | |
| 100088 Beijing, China Telephone No. (86-10) 62085766 | | | | |
| Form PCT/ISA /210 (second sheet) (January 2004) | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN 2004 /001470

| CN,A,1431488 | 23.ЛЛ.2003 | US,B,6567498 | 20.MAY.2003 |
|---------------|-------------|-----------------|-------------|
| | | CA,A,2416056 | 10.JUL.2003 |
| | | EP,A,1327878 | 16.JUL.2003 |
| | | JP,A,2003302357 | 24.OCT.2003 |
| US,A,4783253 | 08.NOV.1988 | AU,A,7152787 | 22.OCT.1987 |
| | | AU,B,599097 | 12.JUL.1990 |
| RU,C1,2085972 | 27.JUL.1997 | NONE | |
| | | | |

国际检索报告

国际 : PCT/CN 2004 /001470

A. 主题的分类

IPC7:G01T1/167,G21F9/02

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC7:G01N,G01T,G21F,B01D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

中国专利文献(1985~),中国期刊网(1994~)

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))

CNPAT&CNKI: 分离,析出,纯化,净化,样品,样本,采样,氩,³⁷Ar,Ar,核,放射性,活度,试验,实验 WPI & EPODOC & PAJ: sever+,seperat+,purif+,sampl+,specimen?, ³⁷Ar,Ar,inert w

gas+,nuclear,activity,radiat+,test?,experiment

C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件,必要时,指明相关段落 | 相关的权利要求 |
|------|---|---------|
| A | CN,A,1431488(特罗克斯乐电子实验室有限公司), 2003 年 7 月 23 日 (23.07.03), 全文 | .1-7 |
| A | 原子能科学技术,第 34 卷,第 3 期,2000 年 5 月出版,段荣良等" ³⁷ Ar 用于视察地下核试验的尝试",第 270~第 273 页 | 1-7 |
| A | US, A, 4783253(Ayres 等), 1988年11月8日(08.11.88), 全文 | 1-7 |
| A | RU, C1, 2085972 (OBNI-R), 1997年7月27日 (27.07.97), 全文 | 1-7 |
| | | |
| | | |

□ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

- * 引用文件的具体类型:
- "A"认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
- "E"在国际申谓日的当天或之后公布的在先申请或专利
- "L"可能对优先权要求构成怀疑的文件,为确定另一篇 引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引 用的文件
- "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
- "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件
- "T" 在申请日或优先权日之后公布,与申请不相抵触,但为了 理解发明之理论或原理的在后文件
- "X" 特别相关的文件,单独考虑该文件,认定要求保护的 发明不是新颖的或不具有创造性
- "Y"特别相关的文件,当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,要求保护的发明不具有创造性
- "&" 同族专利的文件

受权官员

国际检索实际完成的日期

3.3月 2005 (03.03.2005)

国际检索报告邮寄日期

24 · 3月 2005 (24 · 63 · 2005)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

0. .

电话号码: (86-10)62085766

国际检索报告

| 国际中请号 | |
|---------------------|---|
| PCT/CN 2004 /001470 | , |

| 检索报告中引用的 专利文件 | 公布日期 | 同族专利 | 公布日期 |
|------------------|--------------|------------------|--------------|
| CN,A,1431488 | 23.07 月 2003 | US, B, 6567498 | 20.05 月 2003 |
| | | CA, A,2416056 | 10.07 月 2003 |
| | | EP, A, 1327878 | 16.07 月 2003 |
| | | JP,A, 2003302357 | 24.10 月 2003 |
| US,A,4783253 | 08.11月1988 | AU,A,7152787 | 22.10月1987 |
| | | AU,B,599097 | 12.07月1990 |
| RU,C1,2085972 | 27.07月 1997 | 无 | |